

## FLEXIBLE HOSE FOR FUEL

**Publication number:** JP9131815

**Publication date:** 1997-05-20

**Inventor:** MOTOI KOJI

**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD

**Classification:**

- international: **F16L11/04; B32B1/08; B32B25/08; B32B27/32;  
B32B27/34; F16L11/04; B32B1/00; B32B25/00;  
B32B27/32; B32B27/34;** (IPC1-7): B32B1/08;  
B32B25/08; B32B27/32; B32B27/34; F16L11/04

- European:

**Application number:** JP19950294007 19951113

**Priority number(s):** JP19950294007 19951113

**Report a data error here**

### Abstract of JP9131815

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide good flexibility, excellent gas barrier properties, no possibility of interfacial peeling and easy manufacturing by using a polyesteramide resin as the innermost layer and a thermoplastic elastomer or a polyolefin as the layer adjacent to the outside of this. **SOLUTION:** A flexible hose for a fuel consists of a polyesteramide resin as the innermost layer and a thermoplastic elastomer or a polyolefin as the layer adjacent to the outside of this. As the polyesteramide used for the innermost layer, a polymer with a polyether part obtd. from a dicarboxylic acid and a diol as a soft segment and with a breaking elongation of at least 50% is pref. As the thermoplastic elastomer constituting the layer adjacent to the outside, an extrusion-moldable thermoplastic resin with a rubbery elasticity around ambient temp., e.g. styrenic, olefinic, polyester resins and their copolymers is used.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-131815**

(43)Date of publication of application : **20.05.1997**

---

(51)Int.Cl.

B32B 1/08

B32B 25/08

B32B 27/32

B32B 27/34

F16L 11/04

---

(21)Application number : **07-294007**

(71)Applicant : **SEKISUI CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **13.11.1995**

(72)Inventor : **MOTOI KOJI**

---

## (54) FLEXIBLE HOSE FOR FUEL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide good flexibility, excellent gas barrier properties, no possibility of interfacial peeling and easy manufacturing by using a polyesteramide resin as the innermost layer and a thermoplastic elastomer or a polyolefin as the layer adjacent to the outside of this.

**SOLUTION:** A flexible hose for a fuel consists of a polyesteramide resin as the innermost layer and a thermoplastic elastomer or a polyolefin as the layer adjacent to the outside of this. As the polyesteramide used for the innermost layer, a polymer with a polyether part obt.d. from a dicarboxylic acid and a diol as a soft segment and with a breaking elongation of at least 50% is pref. As the thermoplastic elastomer constituting the layer adjacent to the outside, an extrusion-moldable thermoplastic resin with a rubbery elasticity around ambient temp., e.g. styrenic, olefinic, polyester resins and their copolymers is used.

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]A flexible hose for fuel in which an innermost layer consists of polyester amide resin, and a layer which adjoined the outside of this consists of thermoplastic elastomer or polyolefine.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the multilayer flexible hose for fuel, in details, flexibility of this invention is better, and it relates to the flexible hose which is stably excellent in impermeability to the liquid fuel for internal-combustion engines over a long period of time.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it excels in oil resistance, gasoline-proof nature, etc. which are used suitably to transport the liquid fuel for internal-combustion engines, such as a car, and the flexible good flexible hose is demanded.

[0003] As this kind of a flexible hose, conventionally, A inner layer is constituted from a resin layer which consists of Nylon 11 or Nylon 12 by JP.63-23809.B, The polyamide system resin tube in which the outer layer comprises a resin layer which becomes intramolecular from the plasticization copolymer which has Nylon 11 or Nylon 12, and polytetrahydrofuran is indicated.

[0004] The surface roughening process of the tube outside surface which consists of an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer is carried out to JP.5-177771.A, and the hose for fuel which pastes up elastic outer-layer-coating material on this is indicated.

[0005] The composite tube in which an innermost layer consists of fluoro-resins is indicated by JP.5-164273.A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the thing of JP.63-23809.B, In order to make this layer thin since the inner layer which consists of Nylon 11 or Nylon 12 lacks in pliability, and to enlarge gas barrier property (organic solvent-proof nature) as resin of an outer layer, the plasticization copolymer of the above composition was required.

[0007] Although gas barrier property is excellent by use of the fluororesin layer, the thing of JP.5-177771.A, and JP.5-164273.A, Since surface roughening processes, such as corona treatment, are performed to an outside surface in the former for adhesive improvement, in order to manufacture this hose, It had to pass through the complicated manufacturing process of putting elastic outer-layer-coating material, after having carried out the surface roughening process of that surface after being unable to adopt forming processes, such as co-extrusion, but fabricating a inner layer, and applying a glue line to this field. In the latter, when rubber was used for an outer layer, the difficulty which interfacial peeling produces was between the inner layer and the outer layer.

[0008] In view of the above-mentioned point, flexibility is good, and the purpose of this invention is excellent in gas barrier property, does not have fear of interfacial peeling, moreover is easy to manufacture, and there is in providing the flexible hose for fuel which can be used conveniently for a transfer of the liquid fuel for internal-combustion engines.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is a flexible hose for fuel in which it was devised that an aforementioned problem should be attained, an innermost layer consists of polyester amide resin, and a layer which adjoined the outside of this consists of thermoplastic elastomer or polyolefine.

[0010] As mentioned above, a flexible hose for fuel by this invention consists of polyester amide resin, and An innermost layer, A thing etc. of two-layer structure with an outer layer which consists of thermoplastic elastomer or polyolefine. A layer which consists of the above-mentioned thermoplastic elastomer or polyolefine further outside, For example, a heat-resistant layer which consists of

fluorocarbon rubbers, for example, a flexible layer which consists of a bellows shape resin pipe, for example, an antistatic layer which consists of a carbon addition resin layer, for example, an internal pressure-proof [braid nest.] layer which consists of single fiber fiber reinforcement resin, may be provided.

[0011] First, polyester amide which constitutes an innermost layer of this invention flexible hose is explained.

[0012] Polyester amide is publicly known, is excellent in chemical resistance, and has the characteristic more flexible than plasticization nylon. As polyester amide used for an innermost layer of this invention flexible hose, it has a polyester section obtained from dicarboxylic acid and diol as a soft segment, and that whose elongation after fracture is not less than 500% is preferred.

[0013] Such polyester amide consists of polyester amide oligomer 100 weight section and one to diisocyanate 30 weight section.

[0014] Polyester amide oligomer is general formula (1) HOOC-R<sup>1</sup>-COOH... (1) (R<sup>1</sup> among a formula) an alkylene group of the carbon numbers 2-8 is expressed — (2) (R<sup>2</sup> among a formula) At least one sort of dicarboxylic acid shown, and general formula (2) HO-R<sup>2</sup>-OH ... An alkylene group of the carbon numbers 2-6 is expressed. At least one sort of diol shown, Reduced viscosity (a 1 g/dL) 98% sulfuric acid solution, 20 \*\*\*) consists of polyamide which is 0.5 - 7.0 dL/g (however, except for a case where dicarboxylic acid is only a kind and diol is only a kind).

[0015] A polyamide content in polyester amide oligomer is 3 to 30 % of the weight, and limiting viscosity (inside of a/c:chlorophanol, 30 \*\*\*) of polyester amide oligomer comes out 0.1 to 0.5 dL/g.

[0016] As the above-mentioned dicarboxylic acid, oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, etc. are mentioned, for example. Other various dicarboxylic acid can also be used together in the range which does not spoil the physical properties of a Plastic solid acquired from polyester amide to generate.

[0017] As the above-mentioned diol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, neopentyl glycol, 1,5-pantanediol, 1,6-hexanediol, etc. are mentioned, for example.

[0018] Especially, since the pliability of polyester amide will be raised if diol which has branching of a 1,2-propanediol, neopentyl glycol, etc. is used, it is desirable.

[0019] Glycol and polyalkylene oxide can be suitably used in the range which does not spoil the physical properties of a Plastic solid acquired from polyester amide to generate.

[0020] As the above-mentioned glycol, for example 1,7-heptane diol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-decan diol, cyclopentane 1,2-diol, cyclohexane-1,2-diol, cyclohexane-1,3-diol, cyclohexane-1,4-diol, cyclohexane-1,4-dimethanol, etc. are mentioned.

[0021] As the above-mentioned polyalkylene oxide, polypropylene oxide, polyethylene oxide, polytetramethylene oxide, polyhexamethylene oxide, etc. are mentioned, for example. [0022] A kind is used at least among at least two sorts and the above-mentioned diol among the above-mentioned dicarboxylic acid using a kind and at least two sorts in the above-mentioned diol at least among the above-mentioned dicarboxylic acid as an ingredient for which the above-mentioned polyester amide oligomer is constituted.

[0023] As for a rate over whole dicarboxylic acid and a diol component of at least one two or more ingredients ingredient of dicarboxylic acid or diol, it is more preferred that it is 30 to 70 % of the weight.

[0024] The above-mentioned polyamide in the above-mentioned polyester amide oligomer, It has an amide bond in polymer backbone, and dissolves in dicarboxylic acid and diol which are the constituents of polyester, heat melting can be carried out, and reduced viscosity is 0.5 - 7.0 dL/g (a 1 g/dL) 98% sulfuric acid solution, 20 \*\*).

[0025] The above-mentioned polyamide has that still more preferred whose degree of swelling to toluene/isooctane = 1 / 1 (weight ratio) mixed solution is 5.0% or less at a rate of a weight change. [0026] The above-mentioned polyamide has that preferred whose molecular weight is about 1000-60000, and is 2000-50000 more preferably.

[0027] As the above-mentioned polyamide, for example 6-nylon, 6,6-nylon, Aliphatic series nylon, such as 11-nylon, 12-nylon, 6,10-nylon, and 6,12-nylon, Isophthalic acid, Terephthalic acid, meta-xylene diamine, 2,2-bis[paraamino cyclohexyl]propane, 4,4'-Polyamidine etc. which carried out the polycondensation of aromatic series, such as - diaminohexyl/methane, 2,2,4-trimethyl

hexamethylenediamine, and 2,4,4-trimethyl hexamethylenediamine, alicycle follows, and the side chain substitution aliphatic series monomer are mentioned.

[0028] The above-mentioned polyamide content in the above-mentioned polyester amide oligomer is 5 to 18 % of the weight preferably three to 30 % of the weight.

[0029] The above-mentioned polyester amide oligomer can be compounded by arbitrary methods, for example, can be obtained by polymerization with dicarboxylic acid under polyamide existence, and diol. A polymerization usually consists of two steps of reactions, an esterification reaction and a polycondensation reaction.

[0030] An esterification reaction is advanced as the first step. An esterification reaction dissolves the above-mentioned polyamide in a polyester component, and is performed in the state of a transparent homogeneous solution. 150-230 \*\* of a melting temperature is preferred.

[0031] A polycondensation is advanced as a second stage story. Under decompression, a polycondensation is 10 or less mmHg and it is preferably preferred to carry out at 180-260 \*\*.

[0032] As for the above-mentioned polyethylene forming component, in the above-mentioned polycondensation, it is preferred that 1.2-3 mol of the above-mentioned diol teaches to 1 mol of the above-mentioned dicarboxylic acid.

[0033] A catalyst generally used for manufacture of polyester may be used for the above-mentioned polycondensation reaction. For example, lithium, sodium, potassium, caesium, magnesium, Calcium, barium, strontium, zinc, aluminum, titanium, metal, such as cobalt, germanium, tungsten, tin, lead, antimony, arsenic, cerium, boron, cadmium, manganese, and a zirconium; an organic metallic compound of them, organic acid salt, a metal alkoxide, a metallic oxide, etc. are mentioned. These catalysts may be independent or may be used together two or more kinds.

[0034] Calcium acetate, the first tin of diacyl, the second tin of tetraacyl especially, Dibutyl tin oxide, dibutyltin dilaurate, dimethyl tin malate, Tin JIKUTANOLETO, tin tetra acetate, triisobutylaluminum, tungstic acid, especially antimonous oxide, etc. are preferred.

[0035] Limiting viscosity (inside of alt.chlorophenol, 30 \*\*) of the above-mentioned polyester amide oligomer is 0.2 - 0.4 dl/g preferably 0.1 to 0.5 dl/g.

[0036] The above-mentioned polyester amide can be obtained by carrying out the elongation reaction of a hydroxyl group of both ends of a polyamide oligomer produced by doing in this way, and the isocyanate group of diisocyanate.

[0037] As long as the above-mentioned diisocyanate is a compound which has two isocyanate groups in intramolecular, the structure in particular is not limited but a compound which has three or more isocyanate groups in the range which maintains the mobility of generated polyester amide may be used for it.

[0038] The above-mentioned diisocyanate is two to 15 weight section more preferably one to 30% of the weight to polyester amide oligomer 100 weight section.

[0039] 0.9-1.2 mol of quantity of the above-mentioned diisocyanate is 0.95-1.1 mol more preferably to 1 mol of polyester amide.

[0040] As the above-mentioned diisocyanate, for example 4 and 4' - diphenylmethane diisocyanate, Aromatic diisocyanate,1, such as tolylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, and naphthalene diisocyanate, 2-ethylene di-isocyanate, 1,3-propylene diisocyanate, 1,4-butane diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,4-octadecane diisocyanate, 1,3-cyclo KHESAN diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4 hydrogenated, and 4 - diphenylmethane diisocyanate, etc. are mentioned.

[0041] Kneading machines, such as a kneader, an extrusion machine, etc. can be used for addition of diisocyanate, and mixing, 60-240 \*\* of kneading temperature is 100-200 \*\* more preferably. A catalyst can also be used at the time of the above-mentioned mixing. As the above-mentioned catalyst, the first tin of diacyl, the second tin of tetraacyl, dibutyl tin oxide, Dilutyltin dilaurate, dimethyl tin malate, tin JIKUTANOLETO, Tin tetra acetate, triisobutylaluminum, tetrabutyl titanate, triethylamine, naphthenic soap, octylic acid metal salt, triisobutylaluminum, tetrabutyl titanate, calcium acetate, diacid-ized germanium, antimonous oxide, etc. are preferred. Two or more kinds of above-mentioned catalysts may be used together.

[0042] May blend stabilizer with the above-mentioned polyester amide, and For example, 1,3,5-trimethyl 2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, 3,9-screw [2-[3-. Hindered phenolic

antioxidants, such as a (3-t-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)-PUROPIONIROKISHI]-1,1-dimethyllethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro [5, 5] undecane; Tris. (2,4-di-t-butylphenyl) Phosphite, triauryl phosphite, 2-t-butyl-alpha-(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-KUMENIRUBISU (p-nonylphenyl) thiodiopropionate, penta ERIS CHIRIYU tetrakis (3-lauritylthio propionate)-dinitrile, -3, and 3'-thiodiopropionate, etc. are mentioned.

[0043] Additives, such as textiles, an inorganic bulking agent, fire retardant, an ultraviolet ray absorber, a spray for preventing static electricity, an inorganic substance, and higher fatty acid salt, may be blended with the above-mentioned polyester amide in the range which does not spoil practicality after the time of manufacture, or manufacture.

[0044] As the above-mentioned textiles, organic textiles, such as inorganic fiber; aramid fibers, such as glass fiber, carbon fiber, boron fiber, silicon carbide fiber, alumina fiber, amorphous textiles, and silicon titanium carbon system textiles, etc. are mentioned, for example.

[0045] As the above-mentioned inorganic bulking agent, calcium carbonate, titanium oxide, mica, talc, etc. are mentioned, for example.

[0046] As the above-mentioned fire retardant, a hexabromocyclododecane, tris-(2,3-dichloropropyl) phosphite, pentabromophenyl allyl ether, etc. are mentioned, for example.

[0047] As the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, it is the p-t-butylphenyl salicylate, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, and 2-hydroxy-4-methoxy-2', for example. - carboxybenzophenone, 2 and 4, 5-TORIHITOROKISHI butyrophene, etc. are mentioned.

[0048] As the above-mentioned spray for preventing static electricity, N,N-bis(hydroxyethyl) alkylamine, alkyl allyl sulfonate, alkyl SURFANE TO, etc. are mentioned, for example.

[0049] As the above-mentioned inorganic substance, barium sulfate, alumina, oxidized silicon, etc. are mentioned, for example.

[0050] As the above-mentioned higher fatty acid salt, sodium stearate, barium stearate, palmitic acid sodium, etc. are mentioned, for example.

[0051] It may mix with other thermoplastics and a rubber composition, and the character may be reformed and used for the above-mentioned polyester amide.

[0052] As the above-mentioned thermoplastics, polyolefine, polystyrene, denaturation polyolefine, polystyrene, polyvinyl chloride, polyamide, polycarbonate, polysulfone, polyester, etc. are mentioned, for example.

[0053] As the above-mentioned rubber composition, for example Crude rubber, a styrene butadiene copolymer, Polybutadiene, polyisoprene, an acrylic nitril butadiene copolymer, Ethylene propylene rubber, polypropylene, isobutylene isoprene rubber, acrylic rubber, Silicone rubber, urethane rubber, thermoplastic elastomer olefin, a styrene thermoplastic elastomer, thermoplastic elastomer, chloride, ester system thermoplastic elastomer, amide system thermoplastic elastomer, etc. are mentioned.

[0054] The above-mentioned polyester amide can be used as a Plastic solid with molding methods generally used, such as press forming, extrusion molding, injection molding, and blow molding. Although molding temperature changes with the melting point of polyester amide, and forming processes, 130-280 \*\* is suitable.

[0055] Thermoplastic elastomer or polyolefin resin which constitutes next a layer which adjoint the outside of an innermost layer of this invention flexible hose is explained.

[0056] Thermoplastic elastomer is thermoplastics which has rubber elasticity near ordinary temperature and in which extrusion molding is possible. For example, thermoplastic elastomer, such as a styrene system, an olefin system, a polyester system, a polyamide system, a urethane system, a VCM/PVC system, ionomer resin, and those copolymers, and thermoplastic elastomer which gave pliability by random copolymerization etc. are illustrated. From a point of organic solvent-proof nature, especially, thermoplastic elastomer, such as an olefin system, a polyester system, a polyamide system, a urethane system, and ionomer resin, is preferred, and in respect of point-of-rupture elongation and a rate of bending flexibility. A rate of bending flexibility has [ the following / 8000 kg/cm<sup>2</sup> ] preferred point-of-rupture elongation at not less than 200%.

[0057] As an example of more desirable thermoplastic elastomer, it is (1). Ethylene ethyl acrylate copolymer, (2) A mixture of ionomer resin, and ethylene ethyl acrylate and maleic anhydride a copolymer of 3 yuan, and (3) A mixture with thermoplastic elastomer olefin, for example, ethylene propylene diene copolymer of 3 yuan, and an ethylene-vinyl acetate copolymer is mentioned. Among

these, (3) Thermoplastic elastomer olefin is used most preferably.

[0058] Examples of representation of polyolefin resin used for this invention flexible hose are low density polyethylene, straight-chain shape low density polyethylene, polypropylene, and polybutene, in addition alpha olefin polymers and those randomness, a block copolymer, and a resin mixture are also contained. As a desirable example of polyolefin resin, although based also on thickness of the resin, low density polyethylene and medium density polyethylene are mentioned.

[0059] Since a flexible hose by this invention is constituted as above, the following operations are demonstrated.

[0060] Since an innermost layer of a flexible hose consists of polyester amide resin, it is excellent in chemical resistance and gas barrier property, and its flexibility is good, in addition, since polyester amide is excellent in usual thermoplastic elastomer or an adhesive property with polyolefine in multilayer shaping by co-extrusion, a flexible hose by this invention can be manufactured by the co-extruding method, manufacture boils it markedly and it is easy manufacture.

[0061] A flexible hose in which a layer which adjjoined the outside of an innermost layer consists of polyolefines is rich in pliability, and has big intensity.

[0062] A layer which adjjoined the outside of an innermost layer in a flexible hose which consists of thermoplastic elastomer. By low elastic modulus of thermoplastic elastomer, and operation which attenuates stress of a form interface very much, this layer and innermost layer can be firmly pasted up by co-extrusion, and there is no fear of interfacial peeling between these layers.

[0063]

[Example] Example 1 adipic-acid 146 weight section, butylene-glycol 108 weight section, Neopentyl glycol 125 weight section (a butylene glycol/neopentyl glycol = 50/50 (mole ratio)) The adipic acid ingredient / diol component (the time of preparation = 1/2.4 (mole ratio), 6-nylon (A1050; inside of Unitika, Ltd. make and 98% sulfuric acid, reduced viscosity 6.2 dl./g in 20 \*\*/20 weight section, As a catalyst, as tetrabutyl titanate 0.25 weight section and stabilizer 1.35-trimethyl 2.4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene 0.4 weight section, Tris (2,4-di-butylphenyl) phosphite 0.4 weight section was added, and temperature up of the system of reaction was carried out to 200 \*\* under nitrogen. 10 minutes afterward nylon dissolved and reaction mixture turned into a transparent solution. Reaction mixture was maintained at this temperature for further 1 hour, and the esterification reaction was performed. Advance of the esterification reaction was checked by measuring the moisture content to distill. Temperature up of the reaction mixture was carried out to 240 \*\* in 20 minutes after esterification reaction advance, and pressure reduction operation was performed. The system of reaction reached the decompression degree of 1 or less mmHg in 10 minutes. As a result of performing a polycondensation reaction in this state for 20 minutes, polyester amide oligomer resin 227 transparent weight section was obtained.

[0064] In this way, polyester amide oligomer (I) 100 obtained weight section, Using the Brabender plastograph extrusion machine (the 30-mm [in diameter ] said direction biaxial extrusion machine), 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate 12 weight section was kneaded for 5 minutes at 180 \*\*, and was extruded at 180 \*\*, extrusion was pelletized, and polyester amide resin was obtained.

[0065] It was made the inner layer at 1.8 mm in thickness, co-extrusion molding of the straight-chain-shape low density polyethylene (NUCG-7641, Nippon Unicar make) was carried out for the above-mentioned polyester amide resin to the outer layer at 2.2 mm in thickness, and the multilayer flexible hose with an outer diameter of 30 mm was obtained.

[0066] Example 2 adipic-acid 35.4 weight section, suberic acid 104.5 weight section (adipic acid/suberic acid = 40/60 (mole ratio)), butylene-glycol 130 weight section and 1,2-propanediol 73 weight section (a butylene glycol / 1,2-propanediol = - 60/40 (mole ratio)) The adipic acid ingredient / diol component at the time of preparation = 1/2.4 (mole ratio), 6-nylon (inside of T850, Toyofo Co., Ltd. make, and 98% sulfuric acid, reduced viscosity 3.5 dl./g in 20 \*\*), 40 weight section, As a catalyst, as tetrabutyl titanate 0.25 weight section and stabilizer 1.35-trimethyl 2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene 0.4 weight section, Tris (2,4-di-butylphenyl) phosphite 0.4 weight section was added, and temperature up of the system of reaction was carried out to 200 \*\* under nitrogen. 10 minutes afterward nylon dissolved and reaction mixture turned into a transparent solution. Reaction mixture was maintained at this temperature for further 1 hour, and the esterification reaction was performed. Advance of the esterification reaction was checked by

measuring the moisture content to distill. Temperature up of the reaction mixture was carried out to 240 \*\* in 20 minutes after esterification reaction advance, and pressure reduction operation was performed. The system of reaction reached the decompression degree of 1 or less mmHg in 10 minutes. As a result of performing a polycondensation reaction in this state for 30 minutes, polyester amide oligomer resin 25:1 transparent weight section was obtained.

[0067] In this way, polyester amide oligomer (II) 100 obtained weight section, Using the Brabender plastograph extrusion machine (the 30-mm [in diameter ] said direction biaxial extrusion machine), 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate 7 weight section was kneaded for 5 minutes at 180 \*\*, and was extruded at 180 \*\*, extrusion was pelletized, and polyester amide resin was obtained.

[0068] It was made the inner layer at 1.2 mm in thickness, co-extrusion molding of the thermoplastic elastomer olefin (MIRASUTOMA 3030N, Mitsui petrochemical company make) was carried out for the above-mentioned polyester amide resin to the outer layer at 2.8 mm in thickness, and the multilayer flexible hose with an outer diameter of 30 mm was obtained.

[0069] A comparative example 1 ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (neon chlorofluorocarbon, Daikin, LTD. make) to a inner layer at 1.8 mm in thickness. Co-extrusion molding of the straight-chain-shape low density polyethylene (NUCG-7641, Nippon Unicar make) was carried out to the outer layer at 2.2 mm in thickness, and the multilayer flexible hose with an outer diameter of 30 mm was obtained.

[0070] It was made the inner layer at 1.2 mm in thickness, co-extrusion molding of the copolymer of about 20% of polytetrahydrofuran was carried out for comparative example 2 Nylon 12 resin (Daiamid L-2140, die cell chemicals company make) to about 75% of Nylon 12 at 2.8 mm in thickness in the outer layer, and the multilayer flexible hose with an outer diameter of 30 mm was obtained.

[0071] The evaluation test was done about the following item to the flexible hose obtained by the quality assessment example and the comparative example.

[0072]\*\* The flexible hose with an unleaded regular gasoline permeability evaluation length of 20 cm was used as the examination hose, after filling up the hose with gasoline, the hose was sealed, this was neglected all over a 50 \*\* hot air drying furnace for five days, and weight loss was measured. Weight loss is considered to be the amount of gasoline which penetrated the hose wall and dispersed. This quantity gave O to a thing of 300 mg or less.

[0073]\*\* To the flexible hose obtained by the hauling friction test example 1 and the comparative example 1, it pulled according to JIS K6301 and the friction test was done. That is, a specimen 10 mm in width and 80 mm in length was cut out from the examination hose to the tube axial direction, and after hitting the knife (commercial NT cutter) to the layer interface of a specimen and removing an interface, a 180 \*\* friction test was done. O was given to what did not start exfoliation from x and an interface to what started interfacial peeling, but lamination material cut, respectively.

[0074]\*\* The JIS K6330 low-temperature-test B method was performed at ordinary temperature to the flexible hose obtained by the bend examination example 2 and the comparative example 2. O was given to what does not make x the buckled hose, respectively.

[0075] The obtained result is shown in Table 1.

[Table 1]

[0076]

表1

	①	②	③
実施例1	○	○	
実施例2	○		○
比較例1	○	×	
比較例2	○		×

## ①燃耗レギュラーガソリン透過性評価

## ②引っ張剥離試験

## ③曲がり試験

The flexible hose of the example showed the good result also in which item so that clearly from the above-mentioned table.

[0077]

[Effect of the Invention] According to this invention, flexibility is good, it excels in gas barrier property, and there is no fear of interfacial peeling, and moreover, although manufacture is easy and the flexible hose for fuel which can be used conveniently for a transfer of the liquid fuel for internal-combustion engines is provided, it can do.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-131815

(43)公開日 平成9年(1997)5月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	1/08		B 3 2 B	B
	25/08		25/08	
	27/32		27/32	D
	27/34		27/34	
F 1 6 L	11/04		F 1 6 L	11/04
			審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 6 頁)	

(21)出願番号 特願平7-294007

(22)出願日 平成7年(1995)11月13日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 本居 孝治

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 燃料用フレキシブルホース

(57)【要約】

【課題】 可撓性が良好で、ガスバリア性に優れ、界面剥離の恐れがなく、しかも製造が容易であり、内燃機関用の液体燃料の移送に好適に使用できる燃料用フレキシブルホースを提供する。

【解決手段】 最内層がポリエステルアミド樹脂からなり、これの外側に隣接した層が熱可塑性エラストマーまたはポリオレフィンからなる燃料用フレキシブルホースである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 最内層がポリエステルアミド樹脂からなり、これの外側に隣接した層が熱可塑性エラストマーまたはポリオレフィンからなる燃料用フレキシブルホース。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層状の燃料用フレキシブルホースに関し、より詳細には、可撓性が良好で、内燃機関用の液体燃料に対して長期安定的に非透過性に優れているフレキシブルホースに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車などの内燃機関用の液体燃料を移送するのに好適に使用される耐油性、耐ガソリン性などに優れ、かつ可撓性の良好なフレキシブルホースが要望されている。

【0003】従来、この種のフレキシブルホースとしては、特公昭63-23909号公報に、内層がナイロン11またはナイロン12からなる樹脂層で構成され、外層が分子内にナイロン11またはナイロン12およびポリテトラヒドロフランを有する可塑化共重合体からなる樹脂層で構成されているポリアミド系樹脂チューブが記載されている。

【0004】また、特開平5-177771号公報には、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体からなるチューブ外表面を粗面化処理してこれに弹性外層被覆材を接着してなる燃料用ホースが開示されている。

【0005】さらに、特開平5-164273号公報には、最内層がフッ素樹脂からなる複合チューブが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特公昭63-23909号のものは、ナイロン11またはナイロン12からなる内層が柔軟性に欠けるためにこの層を薄くする必要があり、また外層の樹脂としてはガスバリア性（耐有機溶剤性）を大きくするために上記のような構成の可塑化共重合体が必要であった。

【0007】また、特開平5-177771号および特開平5-164273号のものは、フッ素樹脂層の使用によりガスバリア性は優れているが、前者では接着性向上のために外表面にコロナ処理などの粗面化処理を施すので、このホースを製造するには、共押出等の成形方法が採用できず、内層を成形した後、その表面を粗面化処理し、この面に接着層を塗布した後、弹性外層被覆材を被せるという繁雑な製造工程を経なければならなかつた。また、後者では、外層にゴムを用いた場合、内層と外層の間に界面剥離が生ずる難点があった。

【0008】本発明の目的は、上記の点に鑑み、可撓性が良好で、ガスバリア性に優れ、界面剥離の恐れがなく、しかも製造が容易であり、内燃機関用の液体燃料の

移送に好適に使用できる燃料用フレキシブルホースを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を達成すべく工夫されたもので、最内層がポリエステルアミド樹脂からなり、これの外側に隣接した層が熱可塑性エラストマーまたはポリオレフィンからなる燃料用フレキシブルホースである。

## 【0010】本発明による燃料用フレキシブルホース

10 は、上記のように、ポリエステルアミド樹脂からなり最内層と、熱可塑性エラストマーまたはポリオレフィンからなる外層との2層構造のもののほか、上記熱可塑性エラストマーまたはポリオレフィンからなる層のさらに外側に、例えばフッ素ゴムからなる耐熱層、例えば蛇腹形状樹脂管からなる可撓層、例えばカーボン添加樹脂層からなる帯電防止層、例えば単繊維織維補強樹脂からなるブレード組込み耐内圧層を設けたものであってもよい。

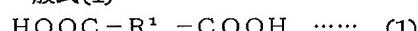
【0011】まず、本発明フレキシブルホースの最内層を構成するポリエステルアミドについて説明をする。

20 【0012】ポリエステルアミドは公知であり、耐薬品性に優れ、可塑化ナイロンよりも柔軟である特性を有する。本発明フレキシブルホースの最内層に用いられるポリエステルアミドとしては、ジカルボン酸とジオールから得られるポリエステル部分をソフトセグメントとして有し、破断伸びが500%以上であるものが好ましい。

【0013】このようなポリエステルアミドは、ポリエステルアミドオリゴマー100重量部と、ジイソシアネート1~30重量部からなる。

【0014】ポリエステルアミドオリゴマーは、

## 30 一般式(1)



(式中、 $\text{R}^1$ は、炭素数2~8のアルキレン基を表す。)で示される少なくとも1種のジカルボン酸と、一般式(2)



(式中、 $\text{R}^2$ は、炭素数2~6のアルキレン基を表す。)で示される少なくとも1種のジオールと、還元粘度( $1\text{g}/\text{dL}$  9.8%硫酸溶液、 $20^\circ\text{C}$ )が0.5~7.0 dL/gであるポリアミドとからなる(ただし、40 ジカルボン酸が一種のみであり、かつ、ジオールが一種のみである場合を除く)。

【0015】ポリエステルアミドオリゴマー中のポリアミド含量は、3~30重量%であり、ポリエステルアミドオリゴマーの極限粘度(オルトクロロフェノール中、 $30^\circ\text{C}$ )は、0.1~0.5 dL/gである。

【0016】上記ジカルボン酸としては、例えば、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、生成するポリエステルアミドから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種

3 ジカルボン酸を併用することもできる。

【0017】上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタジオール、ネオベンチルグリコール、1, 5-ペントンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。

【0018】なかでも、1, 2-プロパンジオール、ネオベンチルグリコール等の分岐を有するジオールを用いるとポリエステルアミドの柔軟性を向上させて好ましい。

【0019】更に、生成するポリエステルアミドから得られる成形体の物性を損わない範囲で、グリコール及びポリアルキレンオキシドを適宜使用することができる。

【0020】上記グリコールとしては、例えば、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等が挙げられる。

【0021】上記ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等が挙げられる。

【0022】上記ポリエステルアミドオリゴマーを構成する成分としては、上記ジカルボン酸のうち少なくとも一種と上記ジオールのうち少なくとも二種とを用いるか、又は、上記ジカルボン酸のうち少なくとも二種と上記ジオールのうち少なくとも一種とを用いる。

【0023】ジカルボン酸又はジオールの複数成分の少なくとも一つの成分のジカルボン酸及びジオール成分全体に対する割合は、30～70重量%であることがより好ましい。

【0024】上記ポリエステルアミドオリゴマーにおける上記ポリアミドは、ポリマー主鎖にアミド結合を有するものであって、ポリエステルの構成成分であるジカルボン酸およびジオールに溶解するものであり、加熱溶融できるものであり、還元粘度が0.5～7.0dL/g(1g/dL 9.8%硫酸溶液、20°C)である。

【0025】上記ポリアミドは、更に、トルエン/イソオクタン=1/1(重量比)混合溶液に対する膨潤度が重量変化率で5.0%以下であるものが好ましい。

【0026】上記ポリアミドは、分子量が約1000～60000であるものが好ましく、より好ましくは2000～50000である。

【0027】上記ポリアミドとしては、例えば6-ナイロン、6, 6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；イソフタル酸、テレフタル酸、メタキシ

リレンジアミン、2, 2-ビス(パラアミノシクロヘキシル)プロパン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の芳香族、脂環族、側鎖置換脂肪族モノマーを重縮合したポリアミド等が挙げられる。

【0028】上記ポリエステルアミドオリゴマー中の上記ポリアミド含量は、3～30重量%、好ましくは5～18重量%である。

10 【0029】上記ポリエステルアミドオリゴマーは、任意の方法で合成することができ、例えば、ポリアミド存在下でのジカルボン酸とジオールとの重合によって得ることができる。重合は、通常、エステル化反応と重縮合反応の二段階の反応からなる。

【0030】第一段階として、エステル化反応を進行させる。エステル化反応は、上記ポリアミドをポリエステル成分に溶解させて、透明均質な溶液の状態で行う。溶解温度は、150～230°Cが好ましい。

20 【0031】第二段階として、重縮合を進行させる。重縮合は、減圧下、好ましくは10mmHg以下で、180～260°Cにて行うことが好ましい。

【0032】上記重縮合において、上記ポリエチレン形成成分は、上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオール1.2～3モル仕込むのが好ましい。

30 【0033】上記重縮合反応には、一般にポリエステルの製造に使用する触媒を使用してよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属；それらの有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げられる。これらの触媒は単独でも、二種類以上併用してもよい。

40 【0034】なかでも、酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラブロボキシチタネート、チタン(オキシ)アセチルアセテート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が特に好ましい。

【0035】上記ポリエステルアミドオリゴマーの極限粘度(オルトクロロフェノール中、30°C)は、0.1～0.5dL/g、好ましくは0.2～0.4dL/gである。

50 【0036】上記ポリエステルアミドは、このようにして得られたポリアミドオリゴマーの両末端の水酸基と、ジイソシアネートのイソシアネート基とを鎖延長反応させることにより得ることができる。

【0037】上記ジイソシアネートは、分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物であればその構造は特に限定されず、生成したポリエステルアミドの流動性を保つ範囲で3個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いてもよい。

【0038】上記ジイソシアネートは、ポリエステルアミドオリゴマー100重量部に対して好ましくは1~30重量%、より好ましくは2~15重量部である。

【0039】上記ジイソシアネートの量は、ポリエステルアミド1モルに対し、好ましくは0.9~1.2モル、より好ましくは0.95~1.1モルである。

【0040】上記ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-ブロビレンジイソシアネート、1,4-ブタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロキヘサンジイソシアネート、イソホロモンジイソシアネート、水素添加した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0041】ジイソシアネートの添加、混合にはニーダー等の混練機、押出機等を用いることができる。混練温度は好ましくは60~240°C、より好ましくは100~200°Cである。上記混合時に触媒を用いることもできる。上記触媒としては、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が好ましい。上記触媒は二種類以上併用してもよい。

【0042】上記ポリエステルアミドには、安定剤を配合してもよく、例えば、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゼン)、3,9-ビス{2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-ブロビオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウニデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-t-ブチル- $\alpha$ -(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-クメニルビス(p-ノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル-3,3'-チオジブロビオネート、ジステアリル-3,3'-チオジブロビオネート、ベンタエリスチリルテトラキス(3-ラウリルチオブロビオネート)-ジ

トリデシル、-3,3'-チオジブロビオネート等の熱安定剤等が挙げられる。

【0043】上記ポリエステルアミドには、製造時又は製造後に実用性を損なわない範囲で、纖維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加物を配合してもよい。

【0044】上記纖維としては、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、ボロン纖維、炭化ケイ素纖維、アルミナ纖維、アモルファス纖維、シリコン・チタン・炭素系纖維等の無機纖維；アラミド纖維等の有機纖維等が挙げられる。

【0045】上記無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。

【0046】上記難燃剤としては、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス-(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

【0047】上記紫外線吸収剤としては、例えば、p-20 t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒトロキシブチロフェノン等が挙げられる。

【0048】上記帯電防止剤としては、例えば、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

【0049】上記無機物としては、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。

【0050】上記高級脂肪酸塩としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0051】上記ポリエステルアミドは、そのほかの熱可塑性樹脂、ゴム成分と混合してその性質を改質して使用してもよい。

【0052】上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。

【0053】上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-ブロビレン共重合体、ポリブロビレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0054】上記ポリエステルアミドは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、プロー成形等の

成形法により成形体とすることができます。成形温度はポリエステルアミドの融点、成形方法によって異なるが130~280°Cが適している。

【0055】つぎに、本発明フレキシブルホースの最内層の外側に隣接した層を構成する熱可塑性エラストマーまたはポリオレフィン樹脂について説明をする。

【0056】熱可塑性エラストマーは、常温付近でゴム弾性を有する押出成形可能な熱可塑性樹脂であって、例えばスチレン系、オレフィン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ウレタン系、塩化ビニル系、アイオノマー樹脂およびこれらの共重合体などの熱可塑性エラストマーや、ランダム共重合などにより柔軟性を付与した熱可塑性エラストマーが例示される。耐有機溶剤性の点から、特にオレフィン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ウレタン系、アイオノマー樹脂などの熱可塑性エラストマーが好ましく、また、破断点伸びおよび曲げ弹性率の点で、破断点伸びが200%以上で曲げ弹性率が8000kg/cm<sup>2</sup>以下のものが好ましい。

【0057】より好ましい熱可塑性エラストマーの例として、(1)エチレン・エチルアクリレート共重合体、(2)アイオノマー樹脂とエチレン・エチルアクリレート・無水マレイン酸3元共重合体との混合物、(3)オレフィン系熱可塑性エラストマー、例えばエチレン・プロピレン・ジエン3元共重合体と、エチレン・酢酸ビニル共重合体との混合物が挙げられる。このうち、(3)オレフィン系熱可塑性エラストマーが最も好ましく使用される。

【0058】また、本発明フレキシブルホースに使用されるポリオレフィン樹脂の代表例は低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンであり、その他、α-オレフィン重合体およびこれらのランダム、ブロック共重合体や樹脂混合物も含まれる。ポリオレフィン樹脂の好ましい例としては、同樹脂の層厚にもよるが、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンが挙げられる。

【0059】本発明によるフレキシブルホースは以上の通り構成されているので、つぎのような作用を發揮する。

【0060】フレキシブルホースの最内層はポリエステルアミド樹脂からなるので、耐薬品性、ガスバリア性に優れ、可撓性が良好なものである。加えて、ポリエステルアミドは共押出による多層成形において通常の熱可塑性エラストマーやポリオレフィンとの接着性に優れているので、本発明によるフレキシブルホースを共押出法によって製造することができ、製造が格段に容易である。

【0061】また、最内層の外側に隣接した層がポリオレフィンからなるフレキシブルホースは、柔軟性に富みかつ大きな強度を有する。

【0062】さらに、最内層の外側に隣接した層が熱可塑性エラストマーからなるフレキシブルホースでは、熱

可塑性エラストマーの低い弹性率および大変形界面の応力を減衰させる作用により、この層と最内層と共に押出により強固に接着することができ、これらの層間の界面剥離の恐れがない。

【0063】

【実施例】

実施例1

アジピン酸146重量部、ブチレングリコール108重量部、ネオベンチルグリコール125重量部（ブチレングリコール/ネオベンチルグリコール=50/50（モル比）、仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4（モル比））、6-ナイロン（A1050：ユニカ社製、9.8%硫酸中、20°Cでの還元粘度6.2dL/g）20重量部、触媒としてテトラブチルチタネット0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.4重量部、トリス（2,4-ジ-*p*-ブチルフェニル）ホスファイト0.4重量部を加え、反応系を窒素下200°Cに昇温した。10分後にはナイロンが溶解し、反応液は透明な溶液となつた。この温度で反応液をさらに1時間保ち、エステル化反応を行つた。エステル化反応の進行は留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、反応液を20分間で240°Cまで昇温し、減圧操作を行つた。反応系は10分で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で20分重縮合反応を行つた結果、透明のポリエステルアミドオリゴマー樹脂227重量部を得られた。

【0064】こうして得られたポリエステルアミドオリゴマー(I)100重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネット12重量部を、プラベンドーブラストグラフ押出機（直径30mm同方向2軸押出機）を用いて、180°Cで5分間混練し、180°Cで押出し、押出品をペレット化し、ポリエステルアミド樹脂を得た。

【0065】上記ポリエステルアミド樹脂を内層に厚み1.8mmで、直鎖状低密度ポリエチレン（NUCG-7641、日本ユニカ社製）を外層に厚み2.2mmで共押出成形して、外径30mmの多層フレキシブルホースを得た。

【0066】実施例2

アジピン酸58.4重量部、スペリン酸104.5重量部（アジピン酸/スペリン酸=40/60（モル比））、ブチレングリコール130重量部、1,2-ブロバンジオール73重量部（ブチレングリコール/1,2-ブロバンジオール=60/40（モル比）、仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4（モル比））、6-ナイロン（T850、東洋紡績社製、9.8%硫酸中、20°Cでの還元粘度3.5dL/g）40重量部、触媒としてテトラブチルチタネット0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6

9

トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、トリス(2,4-ジ-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を加え、反応系を窒素下200°Cに昇温した。10分後にはナイロンが溶解し、反応液は透明な溶液となった。この温度で反応液をさらに1時間保ち、エステル化反応を行った。エステル化反応の進行は留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、反応液を20分間で240°Cまで昇温し、減圧操作を行った。反応系は10分で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で30分重縮合反応を行った結果、透明のポリエステルアミドオリゴマー樹脂25.1重量部を得られた。

【0067】こうして得られたポリエステルアミドオリゴマー(II)100重量部、4,4'-ジフェニルメタノジイソシアネート7重量部を、プラベンドーブラストグラフ押出機(直径30mm同方向2軸押出機)を用いて、180°Cで5分間混練し、180°Cで押し出し、押出品をペレット化し、ポリエステルアミド樹脂を得た。

【0068】上記ポリエステルアミド樹脂を内層に厚み1.2mmで、オレフィン系熱可塑性エラストマー(ミラストマー8030N、三井石油化学社製)を外層に厚み2.8mmで共押出成形して、外径30mmの多層フレキシブルホースを得た。

【0069】比較例1

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ネオフロン、ダイキン社製)を内層に厚み1.8mmで、直鎖状低密度ポリエチレン(NUCG-7641、日本ユニカー社製)を外層に厚み2.2mmで共押出成形して、外径30mmの多層フレキシブルホースを得た。

【0070】比較例2

ナイロン12樹脂(ダイアミドL-2140、ダイセル化学社製)を内層に厚み1.2mmで、ナイロン12約75%とポリテトラヒドロフラン約20%の共重合体を外層に厚み2.8mmで共押出成形して、外径30mmの多層フレキシブルホースを得た。

【0071】性能評価

実施例および比較例で得られたフレキシブルホースに対し、下記項目について評価試験を行った。

【0072】①無鉛レギュラーガソリン透過性評価

長さ20cmのフレキシブルホースを試験ホースとし、同ホースにガソリンを充填した後ホースを密閉し、これを50°C熱風乾燥炉中に5日放置して重量減少を測定した。重量減少はホース壁を透過して飛散したガソリン量と考えられる。この量が300mg以下のものに○を付

した。

【0073】②引っ張り剥離試験

実施例1および比較例1で得られたフレキシブルホースに対し、JIS K6301に従って引っ張り剥離試験を行った。すなわち、試験ホースから管軸方向に幅10mm、長さ80mmの試験片を切り、試験片の層界面にナイフ(市販NTカッター)をあて界面を剥した後、180°C剥離試験を行った。界面剥離を起こしたものに×、界面から剥離を起こさず層構成材料が切断したものに○をそれぞれ付した。

【0074】③曲がり試験

実施例2および比較例2で得られたフレキシブルホースに対し、JIS K6330低温試験B法を常温で行った。座屈したホースに×を、しないものに○をそれぞれ付した。

【0075】得られた結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

表1

	①	②	③
実施例1	○	○	
実施例2	○		○
比較例1	○	×	
比較例2	○		×

①無鉛レギュラーガソリン透過性評価

②引っ張り剥離試験

③曲がり試験

上記表から明らかなように、実施例のフレキシブルホースはいずれの項目においても良好な結果を示した。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、可撓性が良好で、ガスバリア性に優れ、界面剥離の恐れがなく、しかも製造が容易であり、内燃機関用の液体燃料の移送に好適に使用できる燃料用フレキシブルホースを提供するができる。